

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-220326

(43)Date of publication of application : 30.08.1996

(51)Int.Cl.

G02B 5/20
G02F 1/1335

(21)Application number : 07-021821

(71)Applicant : TORAY IND INC

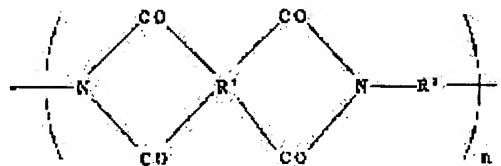
(22)Date of filing : 09.02.1995

(72)Inventor : KITAGAWA TAKAO
TOYOSAKI TAKAYUKI

(54) COLOR FILTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a color filter comprising a transparent substrate, light- shielding layer, colored layer, adhesive layer and transparent protective layer, and to improve adhesion property between the transparent protective layer and the light-shielding layer or the substrate while high transparency is maintained by specifying the pencil hardness of the adhesive layer to <HB hardness.



CONSTITUTION: This color filter consists of a transparent substrate, light- shielding layer, colored layer, adhesive layer and transparent protective layer. The light-shielding layer consists of a resin containing dispersion of metal chromium, molybdenum, tantalum, aluminum, oxides of these, carbon or black pigment. The colored layer consists of a binder resin containing dispersion of various pigments. As for the adhesive layer, a material having <HB pencil hardness is used. The resin of the adhesive layer is preferably a polyimide resin having a polymer expressed by formula as the main structural unit. As for the transparent protective layer, a silicone-modified resin is preferably used.

LEGAL STATUS

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開平8-220326

(43) 公開日 平成8年(1996)8月30日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/20	1 0 1		G 0 2 B 5/20	1 0 1
G 0 2 F 1/1335	5 0 5		G 0 2 F 1/1335	5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-21821

(22) 出願日 平成7年(1995)2月9日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 北川 隆夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 豊崎 貴之

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ

(57) 【要約】

【構成】 この発明によれば、透明基板上に、着色層をパターン形成した後、透明保護層を設定するに先だって、密着性付与のために、鉛筆硬度がHB以下のポリイミド密着層を該着色層上に設け、かかる後に該ポリイミド密着層上に透明保護層を形成することを特徴としている。

【効果】 カラーフィルタの基板と、透明保護膜として用いられるイミド変性シリコーン樹脂との間の密着性を確実に向上させることができるので、非常に透明性が高く信頼性に優れたカラーフィルタを得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に遮光層、着色層、密着層および透明保護層が形成されたカラーフィルタであって、密着層の鉛筆硬度がHB以下であることを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項2】 密着層がポリイミド樹脂であることを特徴とする請求項1記載のカラーフィルタ。

【請求項3】 着色層がポリイミド樹脂をバインダー成分として含有することを特徴とする請求項1記載のカラーフィルタ。

【請求項4】 透明保護層がシリコン変性樹脂であることを特徴とする請求項1記載のカラーフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶ディスプレイや固体撮像素子などに用いられるカラーフィルタに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、透明基板上に遮光層、着色層、密着層および透明保護層が形成されたカラーフィルタにおいて、透明保護層は透明性、平坦化性、硬度、耐熱性、密着性などの特性が要求される。このような透明保護層としては、特開平3-251819号公報に示されるアクリル樹脂、特開平2-228630号公報に示されるエポキシ樹脂、特開昭61-24905号公報に示されるポリイミド樹脂、特開昭63-241076号公報に示されるシリコン樹脂などが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらの透明保護層は着色層またはガラスとの密着性を良くすると、表面硬度が低くなり、また逆に表面硬度を高くすると今度は密着性が悪くなるという関係があり、両特性を同時に満足することは困難であった。

【0004】一方、カラーフィルタのコントラスト向上などを目的とする遮光層は金属薄膜、特に金属クロム薄膜を用いることがあり、またこのようなカラーフィルタがモジュール化された時、電極端子部は透明基板上の透明保護層に接着剤を介して形成される。ところが上記の透明保護層はこの金属薄膜部分との間または電極端子部の接着部の密着性が弱く、信頼性の高いカラーフィルタを得るには問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、このようなカラーフィルタにおいて、高透明性を確保しつつ信頼性の高いカラーフィルタを得るために鋭意検討し本発明を提供するに至ったものである。

【0006】すなわち、本発明は透明保護層と遮光層、または透明保護層とガラス基板の密着性を高め、非常に透明性が高く、信頼性に優れたカラーフィルタを得るこ

とを目的とするものである。

【0007】かかる本発明の目的は、透明基板上に遮光層、着色層、密着層および透明保護層が形成されたカラーフィルタであって、密着層の鉛筆硬度がHB以下であることを特徴とするカラーフィルタにより達成される。

【0008】以下、本発明を具体的に説明する。

【0009】本発明でいう透明基板としてはガラスまたは透明プラスチック等から成るシートを挙げることができる。

10 【0010】本発明で使用する遮光層としては例えば、金属クロム、酸化クロム、モリブデン、タンタル、アルミニウムおよびそれらの酸化物、さらにカーボンや黒色顔料を分散した樹脂などが挙げられるが、この中でも遮光性、成膜性などから金属クロムおよび酸化クロムが好適である。遮光層としては、金属薄膜、特に金属クロム薄膜が良く用いられる。また樹脂と黒色顔料を主成分とする遮光層も良く用いられる。

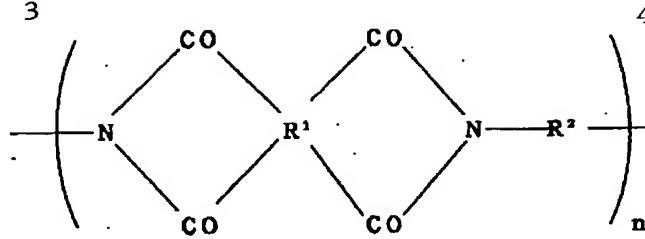
20 【0011】また着色層としては、バインダーとしての樹脂成分中に各種顔料を分散したもの、または樹脂を染料で着色したものなどが一般的である。ここで使用する顔料には有機顔料、無機顔料があるが、特に有機顔料が好ましい。有機顔料の例としては、たとえば、赤顔料として R-88, 122, 144, 146, 149, 168, 177, 202, 209, 216、黄顔料として Y-17, 24, 83, 93, 94, 108, 109, 110, 138, 147、緑顔料として G-7, 36、青顔料として B-15:2, 15:3, 15:4, 15:6、紫顔料として V-19, 23, 32, 37などが挙げられる。顔料は、通常、透明樹脂組成物中に分散状態で含有される。

30 【0012】本発明においては、着色層がポリイミド樹脂をバインダー成分として含有することが好ましい。ここで用いられるポリイミド樹脂は、特に限定されないが、例えば、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と3, 3'-(または4, 4'-)ジアミノジフェニルスルホンおよび1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、メタフェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルからなる群から選ばれた一種以上のジアミン化合物が好ましく用いられる。

40 【0013】このような着色層の形成方法としては、フォトリソ法、印刷法、電着法などがあり、特にこれらの方法に限定されるものではない。

【0014】本発明においては、密着層として鉛筆硬度がHB以下であるものを使用することが重要である。このような密着層としては、例えば、ポリイミド樹脂の鉛筆硬度がHB以下のものが好ましく用いられる。ポリイミド樹脂としては、例えば、次の一般式(1)

【化1】



(式中、 R^1 は少なくとも2個以上の炭素原子を有する3価または、4価の有機基であり、 R^2 は少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価の有機基を示す。)で示されるポリマーを主たる構成単位として含有するものが挙げられる。

【0015】かかるポリイミドの具体的な例としては、ピロメリット酸二無水物と、3, 3'- (または4, 4'-) ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と、3, 3'- (または4, 4'-) ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と、3, 3'- (または4, 4'-) ジアミノジフェニルスルホン、ピロメリット酸二無水物および3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と、3, 3'- (または、4, 4'-) ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物と、3, 3'- (または、4, 4'-) ジアミノジフェニルスルホンおよびビス(3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物と、3, 3'- (または、4, 4'-) ジアミノジフェニルスルホンおよび3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、ビス(3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサンなどから合成されるポリアミド酸を加熱等によりポリイミドとしたものが好ましく用いられる。ポリイミドは、前記一般式で示されるもののみからなるものであってもよいし、他の構造単位との共重合体であってもよい。共重合に用いられる構造単位の種類としては、ポリエーテルアミド酸、ポリエステルアミド酸の構造単位が典型的な例として挙げられるがこれらには限定されない。

【0016】さらに、上記式(1)で示されるポリイミドからなる層体の接着性を向上させる目的で、耐熱性を低下させない範囲でシロキサン構造を有する脂肪族ジアミンを共重合することも可能である。上記シロキサン構造を有する脂肪族ジアミンの共重合量はジアミン成分の1~5モル%が耐熱性の面から好ましい。

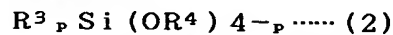
【0017】本発明でいう鉛筆硬度とは塗膜の表面強度を示す一般的なパラメーターで、三菱ユニ(三菱鉛筆社製)鉛筆を用い、鉛筆硬度試験機(ヨシミツ精機株式会社製、タイプC-221)でJIS5400に従って評価する。評価基準は鉛筆に300グラムの加重を掛けて5回繰り返して試料上を移動する。塗膜表面に5回のう

*ち1回以下の傷が認められたとき、鉛筆の硬度をその試料の表面硬度とする。この鉛筆硬度がHBを越える場合(F以上)は、密着層が硬くなることによってそれに介する透明保護層と遮光層、または透明保護層とガラス基板の応力緩和がなされないため密着性がわるくなる。この様なカラーフィルタでモジュール化された時、電極端子部の密着性不良、またはシール部の密着不良が発生して製品の収率を落とすトラブルの発生原因となる。HB以下の密着層ではこの様なトラブルはなく、硬いものの間にあって、両層にかかる応力をうまく緩和することができる。従って更に好ましくは、密着層の鉛筆硬度がB以下である。これらの密着層の膜厚は0.01~0.5 μm が適当である。

【0018】この密着層の塗布法として、スピンナー法、ロールコート法、印刷法、ディップ本などの任意の方法で行うことが可能である。

【0019】本発明の密着層上に形成される透明保護層としては特に限定されないが、表面硬度が高くかつ透明な保護層とするためにはシリコーン変性樹脂が好ましく用いられる。この様なシリコーン変性樹脂としては樹脂中にSi原子が主鎖に含まれるもの、側鎖に含まれるもの及び主鎖と側鎖に含まれるもののいずれでもよい。

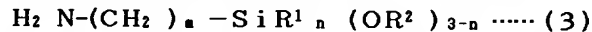
【0020】かかるシリコーン変性樹脂としては、例えば一般式(2)



(式中、 R^3 は有機基、 R^4 はアルキル基またはアシル基を示し、 p は1~3の整数を示す。)で表される化合物の加水分解物(a)の重合体(b)や、アルキッド変性シリコーン樹脂、エポキシ変性シリコーン樹脂、アクリル変性シリコーン樹脂、イミド変性シリコーン樹脂、ポリエステル変性シリコーン樹脂、ウレタン変性シリコーン樹脂、フェノール変性シリコーン樹脂、メラミン変性シリコーン樹脂といった変性シリコーン樹脂などが挙げられるがこれらには限定されない。中でも保護膜として要求される平坦性、耐クラック性、耐薬品性、耐熱性の面からイミド変性シリコーン樹脂が好ましい。

【0021】上記重合体(b)は、上記式(2)で表されるアルコキシシラン化合物の加水分解により得られるが、このアルコキシシラン化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリアプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエ

トキシシラン、フェニルトリアプロボキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロボキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアプロボキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジプロボキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリアプロボキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジプロボキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリアプロボキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジプロボキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルトリメトキ*



(式中、 R^1 はアルキル基またはアリール基、 R^2 はアルキル基またはアシル基を示し、 m は1以上の整数、 n は0~2の整数を示す。)

テトラカルボン酸二無水物としては、脂肪族、芳香族のテトラカルボン酸二無水物が挙げられ、下記には限定されないが例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。これらのテトラカルボン酸二無水物は、組み合わせて用いることもできる。

【0024】また上記式(3)で表されるアミノ化合物としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリアプロボキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジプロボキシシラン、3-アミノプロピルエチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルエチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルエチルジプロボキシシラン、3-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルプロボキシシランなどが挙げられる。これらのアミノ化合物は、組み合わせて用いることもできる。特に好まし※50

*シシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルトリエトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルジエトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。これらのアルコキシシラン化合物は、組み合わせて用いることもできる。特に好ましくは、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアプロボキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリアプロボキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン並びにこれらの重合物が用いられる。

【0022】またイミド変性シリコーン樹脂は、特に限定されないが例えば、上記加水分解物(a)またはこの部分縮合物と下記のようなイミド前駆体(c)との共重合体から得られる重合物が挙げられる。イミド前駆体(c)としては、テトラカルボン酸二無水物と下記一般式(3)で表されるアミンとの反応で得られるアミド酸が挙げられる。

【0023】

※くはメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアプロボキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリアプロボキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、およびフェニルトリエトキシシラン、並びにこれらの重合物が望ましい。

【0025】また塗布性を向上させる目的でシリコーン系やフッ素系などの界面活性剤を添加することもできる。なかでもシリコーン系界面活性剤が好ましく用いられる。この透明保護層の塗布法として、スピンナー法、ロールコート法、印刷法、ディップ法など任意の方法で行うことが可能である。

【0026】かくして形成した透明保護層の上に、蒸着もしくはスパッタリングなどの常法により透明電極を形成することによりカラーフィルターを得ることができ。本発明で用いる透明電極としては特に限定されず、通常用いられる透明基板および透明電極を用いることができる。

【0027】

40 【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0028】参考例1

(ポリイミド前駆体の製造) 三ツ口2リットルフラスコにN-メチル-2-ピロリドン61.4gを入れ、 N_2 通気下、攪拌しながら3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン49.65g、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン39.66gを添加した。20分攪拌の後、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン二酸無水物126.16gを少しのN-メチル-2-ピロリドンと

もに徐々に加えて完全に溶解したところで50℃に昇温した。50℃に調温しながら3時間攪拌した。末端調製のため1.66g無水マレイン酸を添加して更に1時間攪拌した。一昼夜室温で放置した後、NMP、エチレングリコールモノブチルエーテルの混合溶媒で固形分濃度11%に希釈してポリイミド前駆体であるポリアミド酸ワニスを得た。

【0029】参考例2

(イミド変性シリコン樹脂の製造) 丸底フラスコにN-メチル-2-ピロリドン131gを入れ、N₂ 通気下、攪拌しながらベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物60gを仕込んだ。氷浴で内温を6℃に下げた後、3-アミノプロピルジエトキシシラン71gを滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌して褐色の溶液(d)を得た。

【0030】また別の丸底フラスコにメチルトリメトキシシラン290gを入れ、攪拌、氷冷し内温を6℃にした。0.1%酢酸水溶液115gを内温30℃以下で滴下した。滴下終了後、氷浴を外して3時間攪拌した後、攪拌を停止して溶液(e)を得た。

【0031】フラスコにエチレングリコールモノブチルエーテル50gとシリコン系界面活性剤(“ディスパロン” #1610 (楠本化成製)) 0.28gを仕込み、N₂ 通気しながら1時間攪拌した。つぎに参考例2で製造した溶液(d) 15g、参考例2で製造した溶液(e) 37.5gを加えて1時間攪拌してイミド変性シリコン樹脂を得た。

【0032】実施例1

(カラーフィルタの作製) パターン加工されたクロム遮光層を設けたガラス基板上に、耐熱性顔料を含む着色ポリイミド層をフォトリソグラフィによりパターン形成した。着色ポリイミド層を設けたガラス基板上に、参考例1で調製したポリアミド酸ワニスをスピナーで塗布し、ポリイミド密着層を約0.1μm厚さで設けた。更にこのポリイミド密着層上に、参考例2で調製したイミド変性シリコン樹脂で約1μm厚さの透明保護層を設けカラーフィルタを作製した。この時の密着層及び透明保護層のセミキュア及び本キュアは下記の条件とした。

【0033】

セミキュア: 100℃、30分間、熱風オープン
本キュア: 300℃、60分間、熱風オープン

【0034】参考例3

(ポリイミド前駆体の製造) 三ツ口21フラスコにN-メチル-2-ピロリドン614gを入れ、N₂ 通気下、攪拌しながら3,3'-ジアミノジフェニルスルホン47.68g、4,4'-ジアミノジフェニルメタン38.07g、ビスアミノプロピルテトラメチルジシロキサン3.98gを添加した。20分攪拌の後、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物126.16gを少しのN-メチル-2-ピロリドンと

もに徐々に加えて完全に溶解したところで50℃に昇温した。50℃に調温しながら3時間攪拌した。末端調製のため1.66g無水マレイン酸を添加して更に1時間攪拌した。一昼夜室温で放置した後、N-メチル-2-ピロリドン、エチレングリコールモノブチルエーテルの混合溶媒で固形分濃度11%に希釈してポリイミド前駆体であるポリアミド酸ワニスを得た。

【0035】実施例2

参考例3で調製したポリアミド酸ワニスを塗布して密着層を形成すること以外は、実施例1と全く同様にしてカラーフィルタを作製した。

【0036】実施例3

密着層用ポリイミド前駆体成分の酸無水物として、実施例1における3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を、等モル当量のビフェニルテトラカルボン酸二無水物に替えて調製したポリアミド酸ワニスをを用いる以外は実施例1と全く同様にしてカラーフィルタを作製した。

【0037】参考例4

(イミド変性シリコンの製造) 丸底フラスコにN-メチル-2-ピロリドン131gを入れ、N₂ 通気下、攪拌しながらベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物60gを仕込んだ。氷浴で内温を6℃に下げた後、3-アミノプロピルジエトキシシラン71gを滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌して褐色の溶液(d)を得た。

【0038】また別の丸底フラスコにメチルトリメトキシシラン150gを入れ、攪拌、氷冷し内温を6℃にした。0.1%酢酸水溶液115gを内温30℃以下で滴下し、滴下終了後、氷浴を外して3時間攪拌した後、攪拌を停止して溶液(e)を得た。

【0039】フラスコにエチレングリコールモノブチルエーテル50gとシリコン系界面活性剤(“ディスパロン” #1610 (楠本化成製)) 0.28gを仕込み、N₂ 通気しながら1時間攪拌する。つぎに溶液(d) 15g、溶液(e) 37.5gを加えて1時間攪拌して該イミド変性シリコン樹脂を得た。

【0040】比較例1

実施例1におけるポリイミド密着層を、参考例4で調整したイミド変性シリコン樹脂に替えること以外は実施例1と全く同様にしてカラーフィルタを作製した。

【0041】参考例5

(イミド変性シリコン樹脂の製造) 丸底フラスコにN-メチル-2-ピロリドン131gを入れ、N₂ 通気下、攪拌しながらベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物60gを仕込んだ。氷浴で内温を6℃に下げた後、3-アミノプロピルジエトキシシラン71gを滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌して褐色の溶液(d)を得た。

【0042】また別の丸底フラスコにメチルトリメトキ

シシラン50gを入れ、攪拌、氷冷し内温を6℃にした。0.1%酢酸水溶液115gを内温30℃以下で滴下し、滴下終了後、氷浴を外して3時間攪拌した後、攪拌を停止して溶液(e)を得た。

【0043】フラスコにエチレングリコールモノブチルエーテル50gとシリコーン系界面活性剤(“ディスパロン”#1610(楠本化成製))0.28gを仕込み、N₂通気しながら1時間攪拌した。つぎに溶液(d)15g、溶液(e)37.5gを加えて1時間攪拌してイミド変性シリコーン樹脂を得た。

【0044】比較例2

実施例1におけるポリイミド密着層を、参考例5で調整したイミド変性シリコーン樹脂に替えること以外は実施*

表 1

実施例、比較例	密着層の硬度	剥離試験結果
実施例1	2B	10
実施例2	B	10
実施例3	3B	10
比較例1	3H	2
比較例2	H	2
比較例3	F	3

剥離試験はJIS K-5400に準拠して行い評価した。

【0047】表1に示すように実施例1～3はポリイミド密着層の鉛筆硬度がHB以下であり、これらの透明保護層を形成した後の湿熱処理をして、テープ剥離試験を行った結果はすべて10ポイントで良好であった。ところが比較例1～3では密着層の鉛筆硬度がF以上で、かつ透明保護層形成後の湿熱処理テープ剥離試験の結果は全て3ポイント以下であった。

※

*例1と全く同様にしてカラーフィルタを作製した。

【0045】実施例4

実施例1～3および比較例1～3のカラーフィルタにおいて、パターン加工されたクロム遮光層を設けられたガラス基板上に、着色ポリイミド層をパターン形成し、その上にポリイミド密着層を約0.1μm厚さで設けた後ガラス基板上で鉛筆硬度を測定した。続いて透明保護層を形成した後、このカラーフィルタを80℃×95%RHの雰囲気下100時間放置し、JIS-K-5400に準拠して基盤目テープ剥離試験を行った。結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

※【0048】

【発明の効果】本発明によれば、カラーフィルタの基板と、透明保護膜として用いられるイミド変性シリコーン樹脂との間の密着性を確実に向上させることができるので、非常に透明性が高く信頼性に優れたカラーフィルタを得ることができる。

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the light filter used for a liquid crystal display, a solid state image pickup device, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in the light filter by which a shading layer, a coloring layer, an adhesion layer, and transparent protection layer were formed on the transparent substrate, as for transparent protection layer, properties, such as transparency, flat metaplasia, a degree of hardness, thermal resistance, and adhesion, are required. As such transparent protection layer, the acrylic resin shown in JP,3-251819,A, the epoxy resin shown in JP,2-228630,A, the polyimide resin shown in JP,61-24905,A, the silicone resin shown in JP,63-241076,A are known.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It was difficult for surface hardness to become low if such transparent protection layer improves adhesion with a coloring layer or glass, and for there to be a relation that adhesion will become bad shortly if surface hardness is conversely made high, and to satisfy both properties simultaneously.

[0004] On the other hand, when the shading layer aiming at the improvement in contrast of a light filter etc. may use a metal thin film, especially a metal chromium thin film and the modularization of such a light filter is carried out, the electrode-terminal section is formed in the transparent protection layer on a transparent substrate through adhesives. However, the above-mentioned transparent protection layer had a problem in the adhesion of jointing of between this metal thin film portion or the electrode-terminal section being weak, and obtaining a reliable light filter.

[0005]

[Means for Solving the Problem] Then, in such a light filter, in order to secure high transparency and to obtain a reliable light filter, this invention persons inquire wholeheartedly and come to offer this invention.

[0006] Namely, this invention raises the adhesion of transparent protection layer, a shading layer or transparent protection layer, and a glass substrate, and transparency is very high and it aims at obtaining the light filter excellent in reliability.

[0007] The purpose of this this invention is the light filter by which a shading layer, a coloring layer, an adhesion layer, and transparent protection layer were formed on the transparent substrate, and is attained by the light filter characterized by the pencil degree of hardness of an adhesion layer being below HB.

[0008] Hereafter, this invention is explained concretely.

[0009] The sheet which consists of glass or transparent plastics as a transparent substrate as used in the field of this invention can be mentioned.

[0010] Although for example, metal chromium, a chrome oxide, molybdenum, a tantalum, aluminum and those oxides, the resin that distributed carbon and black pigment further are mentioned as a shading layer used by this invention, the metal chromium from shading nature, membrane formation nature, etc.

and a chrome oxide are suitable also in this. As a shading layer, a metal thin film, especially a metal chromium thin film are used well. Moreover, the shading layer which makes a resin and black pigment a principal component is also used well.

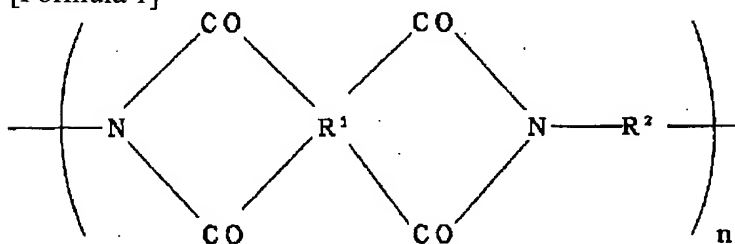
[0011] Moreover, as a coloring layer, the thing which distributed various pigments, or the thing which colored the resin with the color is common in the resinous principle as a binder. Although there are an organic pigment and an inorganic pigment in the pigment used here, especially an organic pigment is desirable. As an example of an organic pigment, it is a red pigment, for example. R-88, and 122, 144, 146, 149, 168 and 177, 202, 209, 216, as a yellow pigment As Y-17, 24, 83, 93, 94, 108 and 109, 110, 138, 147, and a green pigment As G-7, 36, and a blue pigment B-15:2, 15:3, and 15: -- as 4, 15:6, and a purple pigment V-19, 23, 32, 37, etc. are mentioned. A pigment is usually contained in the state of distribution in a transparent resin constituent.

[0012] In this invention, it is desirable that a coloring layer contains polyimide resin as a binder component. Although especially the polyimide resin used here is not limited For example, 3, 3', 4, 4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride and 3, a 3'-(4 or 4'-) diaminodiphenyl sulfone and 1, 3-screw (3-amino phenoxy) benzene, The diamine compound more than a kind chosen from 3, a 3'-diamino diphenylmethane, 4, a 4'-diamino diphenylmethane, a meta-phenylenediamine, 3, a 3'-diamino diphenyl ether, 4, and the group that consists of a 4'-diamino diphenyl ether is used preferably.

[0013] As the formation method of such a coloring layer, there are the FOTORISO method, print processes, an electrodeposition process, etc., especially it is not limited to these methods.

[0014] In this invention, it is important to use that whose pencil degree of hardness is below HB as an adhesion layer. As such an adhesion layer, the following [HB] are preferably used for the pencil degree of hardness of polyimide resin, for example. As polyimide resin, it is the following general formula (1), for example.

[Formula 1]



(-- R1 is a trivalent or tetravalent organic machine which has at least two or more carbon atoms among a formula, and R2 shows the divalent organic machine which has at least two or more carbon atoms What contains the polymer shown by) as a main composition unit is mentioned.

[0015] As a concrete example of this polyimide, pyromellitic acid 2 anhydride, 3, 3'-(4 or 4'-) diaminodiphenyl-sulfone, 3, 3', 4, and 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, 3, a 3'-(4 or 4'-) diaminodiphenyl sulfone, 3, 3', 4, and 4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, 3, a 3'-(4 or 4'-) diaminodiphenyl sulfone, pyromellitic acid 2 anhydride and 3, 3', 4, and 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, 3, a 3'-(4 or 4'-) diaminodiphenyl sulfone, 3, 3', 4, a 4'-benzophenone tetracarboxylic acid anhydride, and 3, 3' - () Or a 4, 4'-diaminodiphenyl-sulfone and screw (3-aminopropyl) tetramethyl disiloxane, 3, 3', 4, and 4'-benzophenone tetracarboxylic acid anhydride, What made the polyimide the polyamide acid compounded from 3, a 3'-(4 or 4'-) diaminodiphenyl sulfone and 3, a 3'-diamino diphenylmethane, screw (3-aminopropyl) tetramethyl disiloxane, etc. by heating etc. is used preferably. A polyimide may consist only of what is shown by the aforementioned general formula, and may be a copolymer with other structural units. Although the structural unit of a polyether amic acid and a polyester amic acid is mentioned as a typical example as a kind of structural unit used for copolymerization, it is not limited to these.

[0016] Furthermore, it is the purpose which raises the adhesive property of **** which consists of a polyimide shown by the above-mentioned formula (1), and it is also possible to copolymerize the aliphatic diamine which has siloxane structure in the range in which thermal resistance is not reduced. 1-

5-mol% of the diamine component of the amount of copolymerization of the aliphatic diamine which has the above-mentioned siloxane structure is desirable from a heat-resistant field.

[0017] The pencil degree of hardness as used in the field of this invention is the general parameter which shows the surface intensity of a paint film, and a pencil hardness tester (YOSHIMITSU energy machine incorporated company make, Type C-221) estimates according to JIS5400 using the Mitsubishi YUNI (Mitsubishi Pencil Co., Ltd. make) pencil. An error criterion hangs a 300g load on a pencil, and moves a sample top to it repeatedly 5 times. When 1 or less time of a blemish is accepted in a paint film front face while of 5 times, let the degree of hardness of a pencil be the surface hardness of the sample. Since the stress relaxation of the transparent protection layer which an adhesion layer minds by the bird clapper firmly, a shading layer or transparent protection layer, and a glass substrate is not made when this pencil degree of hardness exceeds HB (more than F), adhesion becomes bad. When a modularization is carried out by such light filter, it becomes the cause of generating of a trouble of the poor adhesion of the electrode-terminal section or poor adhesion of the seal section occurring, and dropping the yield of a product. There is such no trouble, the adhesion layer below HB can be of use for it, although it is hard, and in it, it can ease the stress concerning both layers well. Therefore, the pencil degree of hardness of an adhesion layer is below B still more preferably. The thickness of these adhesion layers is 0.01-0.5 micrometers. It is suitable.

[0018] It is possible to carry out as a method of applying this adhesion layer by arbitrary methods, such as the spinner method, a roll coater, print processes, and a DIP book.

[0019] Although not limited especially as transparent protection layer formed on the adhesion layer of this invention, in order for surface hardness to consider as a transparent high and protective layer, silicone modified resin is used preferably. Any are sufficient although contained in that by which Si atom is contained in a principal chain in a resin, the thing contained in a side chain and a principal chain, and a side chain as such silicone modified resin.

[0020] As this silicone modified resin, it is a general formula (2), for example.

$R_3\text{pSi}(\text{OR}_4)_4\text{-p} \dots (2)$

(R₃ shows an organic machine among a formula, R₄ shows an alkyl group or an acyl group, and p shows the integer of 1-3.) Although denaturation silicone resin, such as alkyd denaturation silicone resin, epoxy denaturation silicone resin, acrylic denaturation silicone resin, imido denaturation silicone resin, polyester denaturation silicone resin, urethane denaturation silicone resin, phenol denaturation silicone resin, and melamine denaturation silicone resin, etc. is mentioned, it is not limited to these. A heat-resistant field to the flat nature demanded as a protective coat especially, crack-proof nature, chemical resistance, and imido denaturation silicone resin are desirable.

[0021] Although the above-mentioned polymer (b) is obtained by hydrolysis of the alkoxysilane compound expressed with the above-mentioned formula (2) As this alkoxysilane compound, for example Methyl trimethoxysilane, Methyl triethoxysilane, a methyl tripropoxy silane, ethyl trimethoxysilane, Ethyltriethoxysilane, an ethyl tripropoxy silane, phenyl trimethoxysilane, Phenyl triethoxysilane, a phenyl tripropoxy silane, dimethyl dimethoxysilane, Dimethyl diethoxysilane, a dimethyl dipropoxy silane, vinyltrimethoxysilane, Vinyltriethoxysilane, a vinyl tripropoxy silane, vinyl methyl dimethoxysilane, Vinyl methyl diethoxysilane, a vinyl methyl dipropoxy silane, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, 3-glycidoxypropyltriethoxysilane, 3-glycidoxy propyl tripropoxy KISHISHIRAN, 3-glycidoxy propylmethyl dipropoxy KISHISHIRAN, 3-methacryloxypropyl triethoxysilane, 3-methacryloxypropyl tripropoxysilane, 3-methacryloxypropyl methyl dipropoxy silane, 3-methacryloxy propyl methyl dimethoxysilane, 3-methacryloxy propyl methyl diethoxysilane, 3-mercapto propyltrimethoxysilane, 3-mercapto propyl triethoxysilane, 3-mercapto propylmethyl dimethoxysilane, 3-mercapto propylmethyl diethoxysilane, 3, 4-epoxycyclohexyl trimethoxysilane, 3, 4-epoxycyclohexyl triethoxysilane, 3, 4-epoxycyclohexyl methyl diethoxysilane, 3, and 4-epoxycyclohexyl methyl dimethoxysilane etc. is mentioned. These alkoxysilane compounds can also be combined and used. Methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, a methyl tripropoxy silane, ethyl trimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, an ethyl tripropoxy silane, phenyl trimethoxysilane, phenyl triethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, and these polymerization objects are used especially preferably.

[0022] Moreover, although especially imido denaturation silicone resin is not limited, the above-mentioned hydrolyzate (a) or this partial condensate, and the polymerization object obtained from a copolymer with the following imido precursors (c) are mentioned. The amic acid obtained as an imido precursor (c) at a reaction with the amine expressed with tetracarboxylic dianhydride and the following general formula (3) is mentioned.

[0023]

$H_2N-(CH_2)_m-SiR_1n_3(OR_2)_n \dots (3)$

((m shows one or more integers.) In R₁, an alkyl group or an aryl group, and R₂ show an alkyl group or an acyl group among a formula, and n shows the integer of 0-2.)

Although tetracarboxylic dianhydride aliphatic and aromatic as tetracarboxylic dianhydride is mentioned and it is not limited below, for example Pyromellitic acid 2 anhydride, 3, 3', 4, 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, 2, 2', 3, 3'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, 3, 3', 4, 4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, 3, 3', 4, 4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride, 4 and 4' - OKISHIJI phthalic-acid 2 anhydride, 2 and 3, 5-TORIKARUBOKI lion clo pentyl acetic-acid 2 anhydride, 1, 2 and 3, 4-cyclobutane tetracarboxylic dianhydride, 1, 2 and 3, 4-cyclopentane tetracarboxylic dianhydride, etc. -- mentioning -- **** These tetracarboxylic dianhydride can also be combined and used.

[0024] moreover, as an amino compound expressed with the above-mentioned formula (3) For example, 3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-aminopropyl triethoxysilane, 3-aminopropyl tripropoxy silane, 3-aminopropyl methyl dimethoxysilane, 3-aminopropyl methyldiethoxysilane, 3-aminopropyl methyl dipropoxy silane, 3-aminopropyl ethyl dimethoxysilane, 3-aminopropyl ethyldiethoxysilane, 3-aminopropyl ethyl dipropoxy silane, 3-aminopropyl dimethyl methoxy silane, 3-aminopropyldimethylmethoxysilane, 3-aminopropyl dimethyl propoxysilane, etc. are mentioned. These amino compounds can also be combined and used. Methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, a methyl tripropoxy silane, ethyl trimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, an ethyl tripropoxy silane, dimethyl diethoxysilane, phenyl trimethoxysilane, phenyl triethoxysilane, and these polymerization objects are especially preferably desirable.

[0025] Moreover, surfactants, such as a silicone system and a fluorine system, can also be added in order to raise application nature. A silicone system surfactant is used preferably especially. As a method of applying this transparent protection layer, it is possible to carry out by arbitrary methods, such as the spinner method, a roll coater, print processes, and the dipping method.

[0026] A light filter can be obtained by forming a transparent electrode by conventional methods, such as vacuum evaporation or sputtering, on the transparent protection layer formed in this way. It is not limited especially as a transparent electrode used by this invention, but the transparent substrate and transparent electrode which are usually used can be used.

[0027]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to the following examples.

[0028] 614g of N-methyl-2-pyrrolidones is put into the 2l. flask of example of reference 1 (manufacture of polyimide precursor) 3 TSU mouths, and it is N₂. The 3 and 3'-diaminodiphenyl sulfones 49.65g and 4 and 4'-diamino diphenylmethane 39.66g were added under aeration, agitating. The temperature up of 3, 3', 4, and the 126.16g of the 4'-benzophenone tetrapod carvone diacid anhydrides was carried out to 50 degrees C after 20-minute churning in the place which added gradually and was completely dissolved with some N-methyl-2-pyrrolidones. It agitated for 3 hours, carrying out temperature control to 50 degrees C. 1.66g maleic anhydride was added for end manufacture, and it agitated for further 1 hour. After leaving it at a room temperature one whole day and night, it diluted with the mixed solvent of NMP and an ethylene glycol monobutyl ether to 11% of solid-content concentration, and the polyamide acid varnish which is a polyimide precursor was obtained.

[0029] 131g of N-methyl-2-pyrrolidones is put into example of reference 2 (manufacture of imido denaturation silicone resin) round bottom flask, and it is N₂. 60g of benzophenone tetracarboxylic dianhydride was taught under aeration, agitating. After lowering inside ** to 6 degrees C by the ice

bath, 3-aminopropyl diethoxysilane 71g was dropped. After the dropping end, it agitated at the room temperature for 3 hours, and the brown solution (d) was obtained.

[0030] Moreover, methyl trimetoxysilane 290g was put into another round bottom flask, it agitated and ice-cooled, and inside ** was made into 6 degrees C. 115g of acetic-acid solution was dropped at 30 degree C or less of inside ** 0.1%. After the dropping end, churning was stopped and the solution (e) was obtained, after removing the ice bath and agitating for 3 hours.

[0031] Ethylene-glycol-monobutyl-ether 50g and 0.28g ("De Dis Perlon" #1610 (made in Kusumoto Chemicals)) of silicone system surfactants are taught to a flask, and it is N2. It agitated for 1 hour, carrying out aeration. (Solution d) 15g manufactured in the example 2 of reference next and (Solution e) 37.5g manufactured in the example 2 of reference were added, it agitated for 1 hour, and imido denaturation silicone resin was obtained.

[0032] On the glass substrate which prepared the chromium shading layer by which example 1 (production of light filter) pattern processing was carried out, pattern formation of the coloring polyimide layer containing a heat-resistant pigment was carried out by the photolithography. On the glass substrate which prepared the coloring polyimide layer, the polyamide acid varnish prepared in the example 1 of reference was applied by the spinner, and the polyimide adhesion layer was prepared by about 0.1-micrometer thickness. Furthermore, it is about 1 micrometer at the imido denaturation silicone resin prepared in the example 2 of reference on this polyimide adhesion layer. The transparent protection layer of thickness was prepared and the light filter was produced. The semi cure and this cure of the adhesion layer at this time and transparent protection layer were taken as the following conditions.

[0033]

Semi cure: For 100 degrees C and 30 minutes, for hot blast oven book cure: 300 degree C and 60 minutes, hot blast oven. [0034] 614g of N-methyl-2-pyrrolidones is put into 2l. flask of example of reference 3 (manufacture of polyimide precursor) 3 TSU mouths, and it is N2. The 3 and 3'-diaminodiphenyl sulfones 47.68g and 4, 4'-diamino diphenylmethane 38.07g, and screw aminopropyl tetramethyl disiloxane 3.98g were added under aeration, agitating. The temperature up of the 126.16g of the 3, 3', 4, and 4'-benzophenone tetracarboxylic acid anhydrides was carried out to 50 degrees C after 20-minute churning in the place which added gradually and was completely dissolved with some N-methyl-2-pyrrolidones. Carrying out temperature control to 50 degrees C, 1.66g maleic anhydride was added for the end manufacture agitated for 3 hours, and it agitated for further 1 hour. After leaving it at a room temperature one whole day and night, it diluted with the mixed solvent of a N-methyl-2-pyrrolidone and an ethylene glycol monobutyl ether to 11% of solid-content concentration, and the polyamide acid varnish which is a polyimide precursor was obtained.

[0035] The light filter was produced completely like the example 1 except applying the polyamide acid varnish prepared in the example 3 of example 2 reference, and forming an adhesion layer.

[0036] The light filter was produced completely like the example 1 except using the polyamide acid varnish changed and prepared to the biphenyl tetracarboxylic dianhydride of the mol [tetracarboxylic dianhydride / 4'-benzophenone / 3 in an example 1, 3', 4,] equivalent as an acid anhydride of the polyimide precursor component for example 3 adhesion layers.

[0037] 131g of N-methyl-2-pyrrolidones is put into example of reference 4 (manufacture of imido denaturation silicone) round bottom flask, and it is N2. 60g of benzophenone tetracarboxylic dianhydride was taught under aeration, agitating. After lowering inside ** to 6 degrees C by the ice bath, 3-aminopropyl diethoxysilane 71g was dropped. After the dropping end, it agitated at the room temperature for 3 hours, and the brown solution (d) was obtained.

[0038] Moreover, methyl trimetoxysilane 150g was put into another round bottom flask, it agitated and ice-cooled, and inside ** was made into 6 degrees C. 115g of acetic-acid solution was dropped at 30 degree C or less of inside ** 0.1%, after the dropping end, churning was stopped and the solution (e) was obtained, after removing the ice bath and agitating for 3 hours.

[0039] Ethylene-glycol-monobutyl-ether 50g and 0.28g ("De Dis Perlon" #1610 (made in Kusumoto Chemicals)) of silicone system surfactants are taught to a flask, and it is N2. It agitates for 1 hour, carrying out aeration. Next (Solution d) 15g and (Solution e) 37.5g were added, it agitated for 1 hour,

and this imido denaturation silicone resin was obtained.

[0040] The light filter was produced completely like the example 1 except changing the polyimide adhesion layer in example of comparison 1 example 1 to the imido denaturation silicone resin adjusted in the example 4 of reference.

[0041] 131g of N-methyl-2-pyrrolidones is put into example of reference 5 (manufacture of imido denaturation silicone resin) round bottom flask, and it is N₂. 60g of benzophenone tetracarboxylic dianhydride was taught under aeration, agitating. After lowering inside ** to 6 degrees C by the ice bath, 3-aminopropyl diethoxysilane 71g was dropped. After the dropping end, it agitated at the room temperature for 3 hours, and the brown solution (d) was obtained.

[0042] Moreover, methyl trimetoxysilane 50g was put into another round bottom flask, it agitated and ice-cooled, and inside ** was made into 6 degrees C. 115g of acetic-acid solution was dropped at 30 degree C or less of inside ** 0.1%, after the dropping end, churning was stopped and the solution (e) was obtained, after removing the ice bath and agitating for 3 hours.

[0043] Ethylene-glycol-monobutyl-ether 50g and 0.28g ("De Dis Perlon" #1610 (made in Kusumoto Chemicals)) of silicone system surfactants are taught to a flask, and it is N₂. It agitated for 1 hour, carrying out aeration. Next (Solution d) 15g and (Solution e) 37.5g were added, it agitated for 1 hour, and imido denaturation silicone resin was obtained.

[0044] The light filter was produced completely like the example 1 except changing the polyimide adhesion layer in example of comparison 2 example 1 to the imido denaturation silicone resin adjusted in the example 5 of reference.

[0045] In the light filter of example 4 examples 1-3 and the examples 1-3 of comparison, after carrying out pattern formation of the coloring polyimide layer and preparing a polyimide adhesion layer by about 0.1-micrometer thickness on it on the glass substrate which was able to prepare the chromium shading layer by which pattern processing was carried out, the pencil degree of hardness was measured on the glass substrate. Then, after forming transparent protection layer, this light filter was left under 80 degree-Cx95% the atmosphere of RH for 100 hours, and the squares tape friction test was performed based on JIS-K -5400. A result is shown in Table 1.

[0046]

[Table 1]

表 1

実施例、比較例	密着層の硬度	剥離試験結果
実施例 1	2 B	1 0
実施例 2	B	1 0
実施例 3	3 B	1 0
比較例 1	3 H	2
比較例 2	H	2
比較例 3	F	3

剥離試験はJIS K-5400に準拠して行い評価した。

[0047] As shown in Table 1, the pencil degree of hardness of a polyimide adhesion layer was below HB, and the examples 1-3 of all the results that carried out moist heat treatment after forming such transparent protection layer, and performed the tape friction test were good at ten points. However, in

the examples 1-3 of comparison, the pencil degree of hardness of an adhesion layer was more than F, and all the results of the moist-heat-treatment tape friction test after transparent-protection-layer formation were three or less points.

[0048]

[Effect of the Invention] Since the adhesion between the substrate of a light filter and the imido denaturation silicone resin used as a transparent protective coat can be raised certainly according to this invention, the light filter transparency excelled [light filter] in reliability highly very much can be obtained.

[Translation done.]